

Derivate geschehen, zumal die fraglichen Umsetzungen durch die gute Löslichkeit vieler Malonsäure-Verbindungen sehr erleichtert werden.

Zum Schluß möchten wir heute schon die Frage streifen, ob die auflockernde Wirkung einer freien Kohlenstoffvalenz sich nur auf die Wasserstoffatome des Nachbarkohlenstoffs erstreckt oder ob sie sich, was an sich unwahrscheinlicher ist, in einer Paraffinkette noch auf weitere Entfernungen bemerkbar macht. Man kann diese Frage durch die Untersuchung der Gase klären, die bei der Elektrolyse von höheren Fettsäuren auftreten, die in geeigneter Weise D-substituierte Gruppen enthalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Bereitstellung von Apparaten und Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

151. W. Philippoff: Über Mischungsversuche und Einfluß der Heterodispersität auf die Fließkurve bei organischen Hochpolymeren.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 18. März 1937.)

1) Einleitung.

In einer vorangehenden Mitteilung¹⁾ ist festgestellt worden, daß eine Reihe von organischen Hochpolymeren unabhängig von der chemischen Zusammensetzung und dem Dispergierungsmittel ein und denselben Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität η_0 zeigt. Da die untersuchten Präparate nicht einheitlich sind, sondern entsprechend einer allgemein angenommenen Auffassung Gemische von verschiedener Teilchengröße darstellen, ist die über sehr weite Viskositätsgebiete bestehende Gültigkeit der 8. Potenz-Funktion besonders bemerkenswert, denn sie legt die Folgerung nahe, daß die Heterodispersität der Präparate keinen Einfluß auf die Konzentrationsabhängigkeit von η_0 hat.

Um diese Folgerung nachzuprüfen, wurden Mischungen bekannter Zusammensetzung (künstliche Mischungen) hergestellt und der Einfluß der Mischungen auf die Fließkurve und die Konzentrationsabhängigkeit von η_0 untersucht.

Der Einfluß von Mischungen auf die Viskosität von organischen Kolloiden, insbesondere Cellulose-Derivaten, ist schon von verschiedenen Seiten untersucht worden. W. Kumichel²⁾ und H. J. Rocha³⁾ haben im Laboratorium von R. Zsigmondy Mischungen von Nitro- und Acetyl-cellulose untersucht und dabei festgestellt, daß die Viskosität der Mischungen weder nach einer linearen Interpolationsformel noch nach der Formel von Arrhenius vorausberechnet werden kann. Kumichel hat daraus entsprechend den Erfahrungen bei anorganischen Solen auf eine Peptisation der hochviscosen Fraktion durch die niedrigviscose geschlossen, d. h. auf eine gegenseitige Beeinflussung der Fraktionen in dem Sinne, daß die hochviscose (schwerlösliche) Fraktion durch die leichter lösliche Fraktion mit in Lösung gehalten wird.

H. Fikentscher und H. Mark⁴⁾ haben Mischungsversuche an sehr verdünnten Lösungen von Nitro-cellulose in Butylacetat sowie Crepe-Kautschuk in Benzol ausgeführt und festgestellt, daß entsprechend ihren Vorstellungen bei iso-viscosen Lösungen eine Additivität der Wurzeln aus den Konzentrationen besteht: Bei einer Mischung, bestehend

¹⁾ K. Hess u. W. Philippoff, B. **70**, 639 [1937].

²⁾ Kolloid-Beih. **26**, 161 [1928].

³⁾ Kolloid-Beih. **30**, 230 [1930].

⁴⁾ Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1928].

aus c -Teilen eines Stoffes, der bei c_1 Vol.-% eine gegebene relative Viscosität hat, und $1 - c$ Teilen eines Stoffes, der bei c_2 Vol.-% dieselbe Viscosität hat, läßt sich die Konzentration der Mischung c_m nach Gl. 1 berechnen:

$$\sqrt{c_m} = c \cdot \sqrt{c_1} + (1 - c) \cdot \sqrt{c_2} \quad (1)$$

K. Atsuki und M. Ishiwara⁵⁾ haben die Bakersche Gleichung (Gl. 2) verwendet, wobei sie k zwischen 6 bis 9 fanden und die Rechnung mit $k = 7$ durchführten (c in Vol.-%).

$$\eta_{\text{rel}} = (1 + a \cdot c)^k \quad (2)$$

Dabei ließ sich die Konstante a_m bei konstantem k additiv aus den jeweiligen a der Komponenten berechnen:

$$a_m = c \cdot a_1 + (1 - c) \cdot a_2 \quad (3)$$

Schließlich hat H. Fikentscher⁶⁾ in einer späteren Arbeit die Additivität der nach seiner neueren Formel ermittelten „Eigenviscositäten“ für Fraktionen von Polyvinylacetat festgestellt.

Nach diesen nicht ganz einheitlichen Ergebnissen schien es zweckmäßig, die Frage der Mischungen ähnlich wie früher im Falle der Untersuchung von Lösungsmittel- und Temperatur-Einfluß⁷⁾ von zwei Seiten aus zu behandeln, nämlich 1) den Einfluß der Mischungen auf die Fließkurve und 2) die Vorausberechnung der Viscosität η_0 der Mischung aus der bekannten Viscosität der Komponenten, wobei der Berechnung entsprechend den Erfahrungen der vorangehenden Mitteilung die 8. Potenz-Funktion (Gl. 4) zugrundegelegt wurde:

$$\eta_{\text{rel}} = (1 + [\eta]/8 c)^8 \quad (4)$$

Ist das Ergebnis von Atsuki und Ishiwara gültig, so ist zu erwarten, daß im Falle der Gültigkeit von Gl. 4 die „Mischungsregel“ folgende Form hat:

$$[\eta]_m = c[\eta]_1 + (1 - c)[\eta]_2 \quad (5)$$

2) Versuchsführung und Versuchsergebnisse.

Zunächst wurde die Beeinflussung der Fließkurve bei konstanter Gesamtkonzentration durch ein verschiedenes Verhältnis von zwei in der Viscosität möglichst weit auseinanderliegenden Präparaten gleicher chemischer Zusammensetzung untersucht. Hierzu wurden die schon mehrfach⁸⁾ verwendeten Präparate von Nitro-cellulose herangezogen: Präp. III (Baumwolle, schwach gebleicht, 13.97% N) und VI (Baumwolle, stärker gebleicht, 13.74% N), technische Kollodiumwolle E 1978 und V 133 der Firma Wolff & Co., Walsrode, und schließlich die von M. Ulmann⁹⁾ hergestellten Cellit-Fraktionen aus Cellit L der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Dormagen. Als Lösungsmittel für die Nitro-cellulosen wurde technisches Butylacetat und für die Cellit-Fraktionen technisches Dioxan (Sdp. etwa 88°) sowie reines Aceton verwendet.

Im Falle der Trinitro-cellulosen konnten die Fließkurven der Mischungen unmittelbar mit den schon früher ermittelten Fließkurven ent-

⁵⁾ Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **33**, 508 B [1930].

⁶⁾ Cellulosechem. **13**, 58 [1932].

⁷⁾ W. Philippoff, Angew. Chem. **49**, 855 [1936].

⁸⁾ W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. [B] **31**, 237 [1936], vergl. Tab. 2 auf S. 248; W. Philippoff, Cellulosechem. **17**, 57 [1936].

⁹⁾ B. **68**, 144 [1935].

sprechender Zwischenpräparate derselben Versuchsreihe verglichen werden, um festzustellen, ob die durch chemische Eingriffe (Bleichen) und durch Mischungen in ihrer Viscosität übereinstimmenden Präparate identische Eigenschaften der Fließkurve besitzen oder nicht.

Das Ergebnis ist in Abbild. 1 wiedergegeben: Die Fließkurve der Mischung liegt zwischen den Kurven der Komponenten und hat einen flacheren Verlauf; η_0 wird bei einer wesentlich kleineren Schubspannung als bei den Komponenten erreicht. Zum Vergleich sind die aus derselben Präparatserie (zunehmende Bleichwirkung an ein und demselben Baumwollpräparat) stammenden Zwischenpräparate gleicher Konzentration als strichpunktierte Kurven eingetragen, während entsprechende Kurven aus einer Serie von Ramie-Präparaten gestrichelt dargestellt sind.

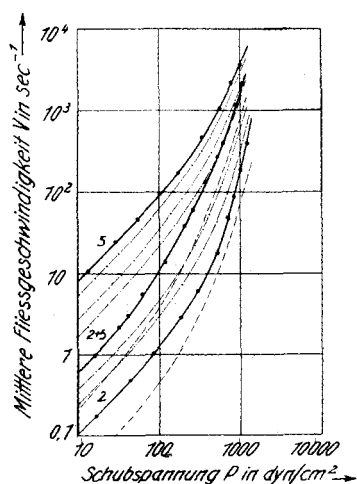


Abbildung 1. Fließkurven von Mischlösungen (2+5) (1-proz.), bestehend aus Trinitro-Baumwolle, Präparat III (2) und VI (5) in Butylacetat, Mischungsverhältnis 1:1; $[\eta]_A = 18.6$, $[\eta]_B = 6.95$.

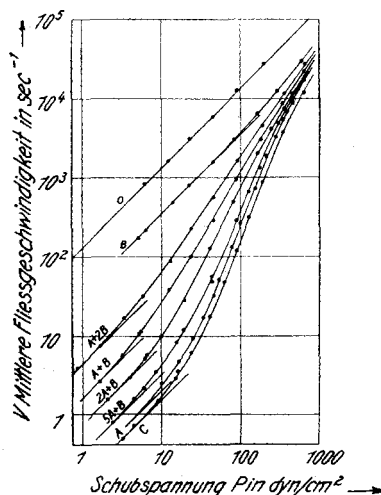


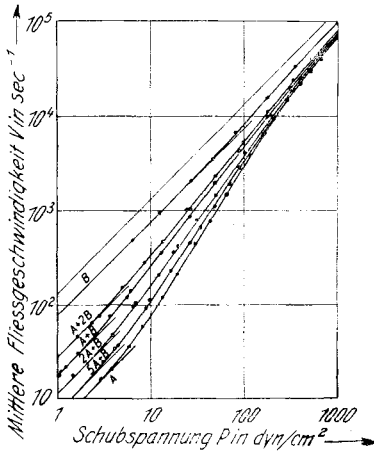
Abbildung 2. Fließkurven von Mischlösungen (0.25-proz.), bestehend aus Trinitro-Baumwolle, Präparat I (A) und VI (B) in Butylacetat, $[\eta]_A = 41.6$, $[\eta]_B = 6.95$; Kurve C entspricht dem Mischungsverhältnis 5 A + B bei einer Konzentration von 0.30 %.

Zusammenfassend ergibt sich, daß künstliche Mischung die Fließkurve in anderer Art beeinflußt als chemische Behandlung (Bleiche).

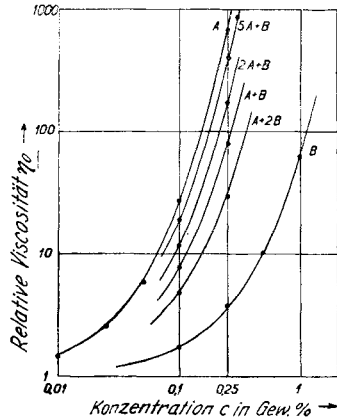
Trotzdem es für den unmittelbaren Vergleich der Eigenschaften der Mischungen mit denen der chemisch vorbehandelten Präparate zweckmäßig wäre, die Untersuchung auf verschiedene Mischungsverhältnisse bei dieser Konzentration (1%) auszudehnen, ist dies experimentell nicht gut durchführbar, da sich bei anderen Mischungsverhältnissen die Lösungen nur äußerst langsam homogenisieren; es erwies sich praktisch als ausgeschlossen, bei dieser Konzentration homogene Lösungen zu erhalten, die ohne große Streuung die Aufnahme von Fließkurven gestatten. Es wurden daher 0.25-proz. Lösungen verwendet und für die Mischung mit Präparat VI das früher be-

nutzte Präparat I¹⁰) herangezogen, dessen η_0 noch erheblich höher als bei Präparat III liegt. Es kamen also außerordentlich hochviscose und stark schubspannungs-abhängige (strukturviscose) Mischlösungen zur Untersuchung, an denen Beeinflussungen der Fließkurve besonders deutlich in Erscheinung treten mußten. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Abbild. 2 wiedergegeben.

Um auch den Einfluß der Konzentration auf die Fließkurven der Mischungen kennenzulernen, wurden alle Lösungen auf 0.1% verdünnt und erneut gemessen (Abbild. 3). Auch aus diesen Versuchen geht wie im Falle der Versuche der Abbild. 1 deutlich hervor, daß die Fließkurven der Mischungen stets flacher als die der Ausgangslösungen verlaufen.



Abbild. 3. Fließkurven von Mischlösungen (0.1-proz.) erhalten durch Verdünnen der Lösungen entsprechend Abbild. 2.



Abbild. 4. Konzentrationsabhängigkeit von η_0 , ermittelt aus Abbild. 2 und 3.

Für die Vorausberechnung von η_0 der Mischung aus den Viscositäten der Komponenten wurden aus den Kurven der Abb. 2 und 3 die Werte von η_0 jeweils graphisch ermittelt und in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen (Abbild. 4). Gleichzeitig sind in Abbild. 4 die Konzentrations-Viscositäts-Kurven für die Komponenten der Mischung wiedergegeben. Wie aus den eingezeichneten Kurven für die Mischungen ersichtlich ist, stimmen die auf Grund von Gl. 4 und Gl. 5 vorausberechneten Werte für die Viscosität der Mischungen mit den gemessenen Werten innerhalb der zeichnerischen Genauigkeit überein. Damit ist die eingangs erwähnte Unabhängigkeit von Gl. 4 von der Heterodispersität der Präparate experimentell bewiesen.

Da die zeichnerische Ermittlung von η_0 wie jede graphische Methode immerhin noch eine gewisse Willkür bedingt, die keine einwandfreie Angabe von Fehlergrenzen gestattet, und da außerdem die Nachprüfung der Ergebnisse an technisch niedrigviscosen Lösungen wünschenswert war, wurden noch Versuche mit technischen Kollodiumwollen in Butylacetat angestellt. Dabei wurden Präparate mit möglichst weit auseinanderliegenden Viscositäten

¹⁰) W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. [B] 31, 248, Tab. 2 [1936].

herangezogen, da anzunehmen war, daß bei Gültigkeit der Gesetzmäßigkeit in diesem Falle auch Gültigkeit in weniger stark voneinander abweichenden Präparaten besteht, was umgekehrt nicht gewährleistet ist. Es werden grundsätzlich in den Abbildungen die hochviscosen Anteile mit A und die nieder-viscosen mit B bezeichnet.

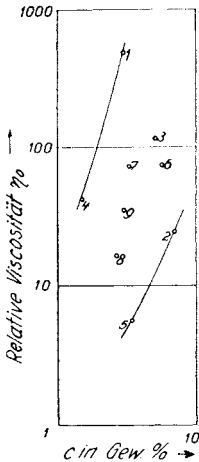


Abbildung 5. Konzentrationsabhängigkeit von η_0 für die Mischungsversuche an Kollodiumwollen in Butylacetat; A entspricht Kollodiumwolle E 1978, B entspricht Kollodiumwolle V 133; $[\eta]_A = 3.08$, $[\eta]_B = 0.26$.

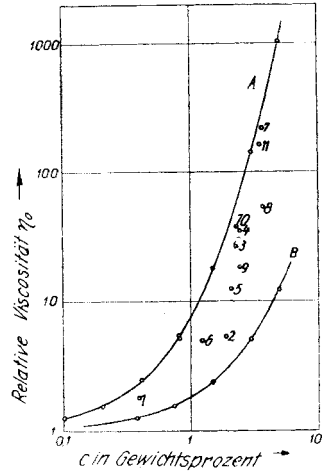


Abbildung 6. Konzentrationsabhängigkeit von η_0 für die Mischungsversuche an Cellit-Fractionen in techn. Dioxan; $\eta_A = 2.28$, $\eta_B = 0.61$.

In Abbild. 5 sind die Werte von η_0 für die einzelnen Lösungen als Funktion der Konzentration eingetragen. In diesem Falle erübrigt sich die Wiedergabe der Fließkurven, da die Präparate nur sehr wenig schubspannungs-abhängig sind. Die Auswahl der jeweils numerierten Lösungen (Tab. 1) erfolgte unter dem Gesichtspunkt, den Raum im η_0 -c-Diagramm zwischen den Kurven

Tabelle 1. Mischungsversuche an Kollodiumwolle (V 133 und E 1978) in Butylacetat; 20°

| Nr. | Zusammengegebene Anteile | | | C _{gesamt} in % | $\eta_{ber.}$ | $\eta_{beob.}$ |
|-----|--------------------------|-------------------|-----------|-----------------------------|---------------|----------------|
| | 1. | 2. | 3. | | | |
| 1 | V 133 7 % | — | — | 7.0 | — | 24.5 |
| 2 | — | E 1978 3 % | — | 3.0 | — | 490 |
| 3 | 12.75 g von Nr. 1 | 11.35 g von Nr. 2 | — | 5.11 | 116 | 115 |
| 4 | — | E 1978 1.49 % | — | 1.49 | 39 | 42.5 |
| 5 | V 133 3.46 % | — | — | 3.46 | 5.67 | 5.6 |
| 6 | 8.2 g von Nr. 1 | 16.5 g von Nr. 2 | — | 5.68 | 75.0 | 75 |
| 7 | 11 g von Nr. 1 | 5.6 g von Nr. 2 | 5.4 g LM | 3.28 | 72.5 | 72 |
| 8 | 11.6 g von Nr. 3 | — | 10.7 g LM | 2.66 | 16.6 | 16.5 |
| 9 | 11.5 g von Nr. 7 | — | 12.0 g LM | 2.97 | 35.0 | 35 |

für die beiden Ausgangspräparate möglichst im ganzen Bereich kennenzulernen. Dabei wurde kein Wert auf eine nochmalige Nachprüfung der Gültigkeit von Gl. 4 bei den Mischungen durch Verdünnungsversuche gelegt, denn wenn schon für Gl. 5 Gültigkeit entsprechend Tab. 1 quantitativ erwiesen ist, was ohne weiteres sicher nicht zu erwarten war, so dürfte Gültigkeit von Gl. 4 gewiß gegeben sein. Es ist besonders hervorzuheben, daß in diesen Fällen auch ternäre Mischungen vorausberechnet werden konnten, so daß der Schluß von zwei auf beliebig viele Komponenten in der Mischung bei gleichzeitiger Gültigkeit von Gl. 5 berechtigt erscheint.

Weiterhin wurden entsprechende Versuche bei den Cellit-Fractionen angestellt, deren Ergebnisse in Tab. 2 (vergl. auch Abbild. 6) zusammengestellt

Tabelle 2. Mischungsversuche an Cellit-Fractionen (A u. B) in techn. Dioxan (Sdp. etwa 88°) bei 20°; Mischungsverhältnis der Lösungen 1:1.

| Nr. | Zusammengegebene Anteile | | c_{gesamt} in % | $\eta_{\text{ber.}}$ | $\eta_{\text{beob.}}$ |
|-----|--------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------|
| | 1. | 2. | | | |
| 1 | 0.41 % A | 0.375 % B | 0.39 | 1.79 | 1.79 |
| 2 | 0.82 % A | 3.00 % B | 1.91 | 5.20 | 5.4 |
| 3 | 3.05 % A | 1.50 % B | 2.28 | 24.2 | 26.8 |
| 4 | 3.05 % A | Nr. 2 | 2.48 | 33.0 | 35 |
| 5 | Nr. 2 | Nr. 3 | 2.10 | 12.6 | 12.6 |
| 6 | Nr. 1 | Nr. 5 | 1.25 | 5.04 | 5.0 |
| 7 | 5 % A | Nr. 4 | 3.74 | 219 | 219 |
| 8 | Nr. 7 | 3.65 % B ⁽¹⁾ | 3.70 | 47.0 | 54 |
| 9 | Nr. 8 | Nr. 6 | 2.48 | 18.0 | 18.5 |
| 10 | Nr. 7 | Nr. 1 | 2.23 | 37.0 | 38 |
| 11 | 5 % A | Nr. 5 | 3.55 | 155 | 165 |

(¹) Nicht vorher gemessen.

sind. Bei der Durchführung dieser Versuche, die denen an Nitro-cellulose in Butylacetat vorausgingen, war noch nicht genügend Wert auf Verdampfungsverluste bei der Herstellung der Lösungen gelegt worden, wodurch einige Werte etwas zu hoch ausgefallen sind (vergl. Nr. 3 und 8 in Tab. 2).

Tabelle 3. Mischungsversuche bei Acetyl-cellulose (Fraktion II und VI) in Aceton; $\frac{1}{2}$ % bei 20°.

| Fraktion | η_{rel} | $\eta_{\text{rel ber.}}$ | $[\eta]$ | $[\eta]_{\text{ber.}}$ |
|---------------|---------------------|--------------------------|----------|------------------------|
| II | 3.89 | — | 2.97 | — |
| VI | 2.095 | — | 1.55 | — |
| II + VI | 2.82 | 2.86 | 2.22 | 2.26 |

In Tab. 3 sind die Versuche an den Cellit-Fractionen in Aceton wiedergegeben, die ebenfalls Gültigkeit für Gl. 5 erweisen (vergl. außerdem auch Tab. 4).

Tabelle 4. Mischungsversuche von H. J. Rocha; 3-proz. Cellit-Lösungen in wäbr. Aceton.

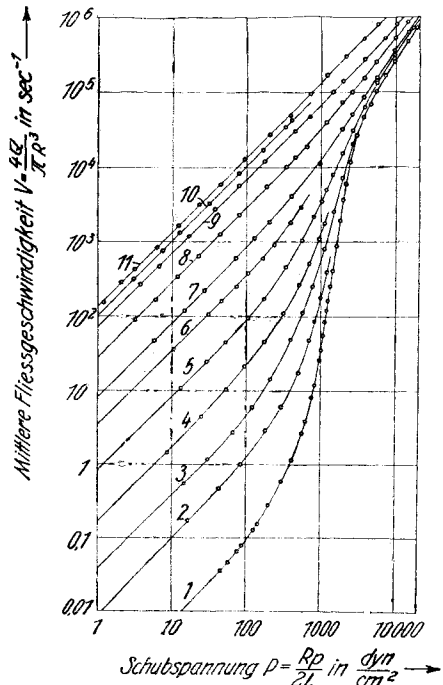
| Mischungsverhältnis | $\eta_{rel} (^1)$ | $[\eta]_{beob.}$ | $[\eta]_{ber.}$ |
|---------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| A | 35.7 | 1.51 | — |
| 0.8 A + 0.2 B | 27.4 | 1.36 | 1.35 |
| 0.6 A + 0.4 B | 20.0 | 1.22 | 1.19 |
| 0.4 A + 0.6 B | 14.0 | 1.04 | 1.02 |
| 0.2 A + 0.8 B | 9.4 | 0.87 | 0.86 |
| B | 6.4 | 0.70 | — |

(¹) Die Werte für η_{rel} sind der veröffentlichten Abbildung von Rocha auf Grund des Maßstabes 4 cm = 30 η_{rel} entnommen.

3) Schlußfolgerungen.

Die im vorangehenden experimentell erwiesene Gültigkeit von Gl. 5 sowie die Beeinflussung der Fließkurve durch Mischungen im Sinne eines flacheren Verlaufes als die Fließkurven der Komponenten führen zu weiteren Folgerungen über Charakter und Eigenschaften der Präparate, auf die im folgenden kurz eingegangen wird.

1) In Abbild. 7 sind die Fließkurven einer Serie von Präparaten von Trinitro-cellulose (Baumwolle) wiedergegeben, die in Abhängigkeit von Reinigungsvorgängen (Bleiche, Abbau) im Rahmen der früheren Versuche¹¹⁾ erhalten worden waren. Es erhebt sich die Frage, ob die mit der Intensität der Vorbehandlung abnehmende Viscosität der Präparate durch das Vorhandensein eines sehr niedrig viscosen und eines sehr hochviscosen Körpers erklärt werden kann, wobei während der chemischen Behandlung der hochviscose Körper in den niedrigviscosen Körper übergeführt („abgebaut“) wird. Die Mischungsversuche zeigen, daß dies nicht der Fall ist: Mischungen von zwei Präparaten verschiedener Viscosität geben Fließkurven, die anders verlaufen als die von Zwischenpräparaten gleicher Viscosität.



Abbild. 7. Fließkurven von Nitro-Baumwollen verschiedener Vorbehandlung (Nr. 1 schwächste Reinigung; bis Nr. 6 steigende Reinigung, Nr. 7 bis 10 techn. Kollodiumwollen sinkender Viscosität).

¹¹⁾ K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. 64, 412 [1931].

Diese Feststellung zusammen mit praktischen Erfahrungen der Kunstseiden-Industrie, nach denen Präparate gleicher Viscosität nicht unbedingt auch in anderen Eigenschaften übereinstimmen müssen, führt zu folgender Auffassung der Wirkung der Polydispersität bzw. von Herkunft und Vorbehandlung auf die Viscositätseigenschaften.

Zu dieser Frage ist in letzter Zeit mehrfach Stellung genommen worden, wobei im besonderen zur Erklärung der Unterschiede in den Ergebnissen bei osmotischen Druckmessungen und Viscositätsmessungen die Polydispersität herangezogen wurde. So hat A. I. Stamm¹²⁾ die Polydispersität mit Hilfe der Svedbergschen Ultrazentrifuge bestimmt, haben E. O. Kraemer und W. D. Lansing¹³⁾, W. Kern¹⁴⁾, H. Dostal und H. Mark¹⁵⁾ zur Erklärung ihrer Versuchsergebnisse auf die Heterodispersität hingewiesen und fand schließlich G. V. Schultz¹⁶⁾, daß die „Verteilungskurve“ für das betreffende Präparat charakteristisch sei. Alle diese Arbeiten berücksichtigen aber die Polydispersität entweder nur, um die Diskrepanz zwischen osmotischen und viscosimetrischen Messungen zu erklären oder aus allgemein theoretischen Gründen. In der vorliegenden Untersuchung wird demgegenüber eine experimentelle Möglichkeit gegeben, die Wirkung der Polydispersität direkt zu beobachten, und zwar ausschließlich aus Viscositätsmessungen.

Wie auch früher dargelegt worden ist¹⁷⁾, bestehen die Lösungen von organischen (auch synthetischen) Hochpolymeren aus einer Mischung von Teilchen verschiedener Größe. Dies kann man am besten so darstellen, daß die Menge einer Teilchengröße, die die Viscosität $[\eta]$ bedingt, über $[\eta]$ im logarithmischen Maßstabe aufgetragen wird. Die Verbindungslinien der einzelnen, so angegebenen Werte gibt die „Verteilungskurve“, die zusammen mit der Lage des Schwerpunktes der gebildeten Fläche (mittlere Viscosität $[\eta]$) für das untersuchte Material charakteristisch ist. Mittlere Viscosität und Verteilungskurve sind also beide maßgebend. Wie leicht ersichtlich, läßt sich durch Mischungen die Verteilungskurve ändern. Es wird dann verständlich, daß bei gleicher mittlerer Viscosität die Verteilungskurven und somit auch die Fließkurven verschieden sein können.

2) Aus den in Abbild. 1 dargestellten Ergebnissen geht hervor, daß Baumwolle und Ramie gleicher Nitrierungsansätze und gleicher Viscosität verschiedene Fließkurven zeigen, die ihrerseits auch mit der Fließkurve der Mischungen von zwei Baumwollpräparaten nicht übereinstimmt. Wenn aus den unten angeführten Gründen angenommen wird, daß eine flachere Fließkurve dem flacheren Verlauf der Verteilungskurve entspricht, so ergibt sich das in Abbild. 8 dargestellte Schema für die Verteilungskurven von Baumwolle, Ramie und Zellstoff, die mit anderen Erfahrungen durchaus im Einklang sind. Danach dürfte also der bekannte Einfluß der Herkunft der Cellulose auf die Viscositätseigenschaften der Präparate in einer verschiedenen Verteilungskurve liegen.

Leider sind in dieser Richtung noch zu wenig Versuche ausgeführt worden, um die wichtige Frage zu entscheiden, ob die Präparate in fester

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3047, 3062 [1930].

¹³⁾ Journ. physik. Chem. **39**, 156 [1935]; Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1369 [1935].

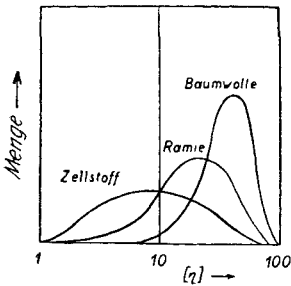
¹⁴⁾ B. **68**, 1439 [1935].

¹⁵⁾ Naturwiss. **24**, 796 [1936].

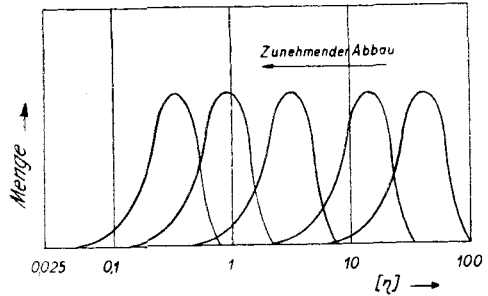
¹⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] **32**, 27 [1936]; vergl. auch schon Ztschr. physik. Chem.

[A] **161**, 441 [1932].

¹⁷⁾ W. Philippoff, Cellulosechem. **17**, 57 [1936].



Abbild. 8. Hypothetische „Verteilungskurven“, vergleichend für Baumwolle, Ramie und Zellstoff.



Abbild. 9. Schematische Darstellung der Wirkung des Abbaus durch Reinigungsvorgänge auf die Verteilungskurve von Baumwolle.

Form bereits polydispers sind oder ob die Polydispersität erst beim Lösen auftritt. Es sei hervorgehoben, daß diese Ausführungen sich zunächst ausschließlich auf die Zustände in Lösung beziehen.

3) Da Baumwoll- und Ramie-Präparate trotz gleicher Viscosität in keiner Weise identische Fließkurven zeigen, muß gefolgert werden, daß die Verteilungskurven beim Bleich(Abbau)-Vorgang in ihrer Gestalt erhalten bleiben und nur die Lage ihres Schwerpunktes (mittlere Viscosität) auf der $[\eta]$ -Achse ändern. Dies ist schematisch in Abbild. 9 dargestellt. Das Ergebnis steht in bemerkenswerter Übereinstimmung mit den Folgerungen von A. af Ekenstam¹⁸⁾ aus viscosimetrisch verfolgten Abbau-Versuchen an Cellulose in Mineralsäuren.

4) Aus der Gültigkeit von Gl. 4 und 5 geht wie erwähnt hervor, daß η_0 weitgehend von der Verteilungskurve unabhängig ist. Demgegenüber erweist sich aber die Fließkurve als sehr empfindlich. Obwohl es vorläufig keine allgemein anerkannte Gleichung für die Fließkurve eines homodispersen Stoffes gibt, kann als theoretisch begründete Gleichung folgende von K. Weißenberg¹⁹⁾ abgeleitete Beziehung benutzt werden:

$$dv/dn = P/\eta \alpha_0/P/\gamma \tag{6}$$

In Gl. 6 ist dv/dn das Geschwindigkeitsgefälle, P die Schubspannung, η die Viscosität η_0 und γ der Elastizitätsmodul.

Man könnte daran denken, aus der Abweichung der gemessenen Fließkurve von dieser theoretischen Gleichung die Verteilungskurve zu ermitteln. Da indes Gl. 6 bisher noch nicht experimentell bewiesen worden ist, so sei von einer weiteren Nachprüfung dieser Möglichkeit zunächst abgesehen.

Die Verschiedenheit der Fließkurven bei Präparaten gleicher Viscosität $[\eta]$ deutet darauf hin, daß nicht ein einziges „allgemeines Gesetz der Strömung“, wie M. Reiner²⁰⁾ (a general of flow of matter) angenommen hat, bestehen kann. Aus den vorangehenden Ausführungen ist ersichtlich, daß es ein derartiges Gesetz höchstens für ein homodisperses System geben kann.

¹⁸⁾ Über Cellulose-Lösungen in Mineralsäuren, Lund 1936.

¹⁹⁾ Arch. Sciences phys. nat. [5] 17, 1 [1935].

²⁰⁾ Journ. Rheology 1, 11, 250 [1929].

Damit wird auch die Bestimmung des Elastizitätsmoduls aus der Fließkurve, wie es R. Eisenschitz und B. Rabinowitsch²¹⁾ eingeführt haben und W. Philippoff an einer Reihe von Beispielen durchgeführt hat, etwas eingeschränkt, nämlich in bezug auf die Behauptung, die der Schubspannung, bei der η auf die Hälfte des Wertes η_0 abnimmt, dem Elastizitätsmodul γ entspricht. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß diese Bestimmung von der Verteilungskurve abhängen muß, wobei indes die Größenordnung des so ermittelten Moduls richtig bleibt. Die Frage ist noch nicht endgültig zu entscheiden, weil hierfür der Vergleich verschiedener Bestimmungsmethoden für γ erforderlich ist.

5) Die Gültigkeit von Gl. 5 legt die Vermutung nahe, daß die Fraktionen bzw. die zur Herstellung der Mischungen benutzten Lösungen keine anderen Wechselwirkungen untereinander haben als die, die durch das 8. Potenzgesetz (oder ähnliche Formeln) bedingt sind. Andernfalls wäre die Gültigkeit von Gl. 5 nicht verständlich, zumal bei sehr kleinen Viscositäten eine einfache arithmetische Additivität der spezifischen Viscositäten der Komponenten vorhanden sein sollte. Bevor aber die Natur der vorhandenen Wechselwirkung nicht näher gekennzeichnet ist, sind nach dieser Richtung noch keine weiteren Folgerungen möglich.

Besonders die Tatsache, daß Gl. 5 auch im Falle von ternären Gemischen gültig ist und im Falle kleiner Viscositäten eine lineare Interpolationsformel liefert, gestattet einen Schluß von 2 auf n-Komponenten, wobei Gl. 5 in folgende allgemeine Form übergeht:

$$[\eta]_{m. c_m} = \sum_1^i [\eta]_i \cdot c_i \quad (7)$$

Hierbei sind $[\eta]_i$ die Viscositätskonstanten der Komponenten, c_i ihre Konzentrationen, $[\eta]_m$ und c_m die entsprechenden Werte der Mischung.

Zur anschaulichen Darstellung der Wirkung der Mischungen sind in Abbild. 11 die Ergebnisse von Abbild. 2 auch im linearen Maßstab dargestellt, woraus hervorgeht, daß der Kurvenverlauf dem von Mischungen reiner Flüssigkeiten²²⁾ weitgehend ähnlich ist.

6) Aus Gl. 5 ergibt sich weiterhin die interessante Folgerung, daß die Viscosität der Mischung stets höher als die der verwendeten höchstviscosen Komponente sein muß. Kurve C in Abbild. 2 entspricht einer Mischlösung bestehend aus einer Komponente A (höchstviscos, 0.25-proz. in der Mischlösung) und einer Komponente B (niedrigviscos, 0.05-proz. in der Mischlösung). Aus dem Vergleich dieser Kurve mit der Kurve der 0.25-proz. reinen Lösung der Komponente A (Kurve A) geht hervor, daß die Folgerung tatsächlich zutrifft.

Es ist bemerkenswert, daß die relative Viscosität der reinen 0.05-proz. Lösung von B nur 1.3 ist, während die Viscositätserhöhung von A durch B 1.3 beträgt, also etwa (innerhalb der Fehlergrenze) identisch ist. Somit wirkt die Viscosität von η_0 von A ungefähr so, als ob B in einem hochviscosen Lösungsmittel aufgelöst würde.

²¹⁾ B. **64**, 2522 [1931]; B. Rabinowitsch, Ztschr. physik. Chem. **145**, 1 [1929].

²²⁾ vergl. z. B. *m*-Kresol-Benzol in Landolt-Börnstein, Ergänzungsband I, S. 105, 5. Aufl., 1927; R. Kremann, F. Gugl u. R. Meingast, Monatsh. Chem. **35**, 1365 [1914].

Durch diesen Versuch ist der qualitative Einfluß der niedrigviscosen Komponente auf die hochviscose festgelegt: Es tritt niemals eine Viscositätserniedrigung infolge Wechselwirkung ein. Die Viscosität der Mischung bei derselben Gesamtkonzentration ist aber selbstverständlich stets niedriger als die vom reinen A, da dann die Konzentration von A entsprechend kleiner ist. Diese Folgerung gilt aber nur für die untersuchten Systeme von lyophilen Kolloiden in nichtwäßrigen Lösungen, worauf besonders hingewiesen sei.

7) Die Verflachung der Fließkurve bei den künstlichen Mischungen wird durch folgende einfache Überlegungen verständlich: Nach dem vorangehenden ist wahrscheinlich, daß die Änderung der Fließkurve durch die Mischungen durch eine Superposition der Fließkurven der einzelnen Komponenten verursacht wird. Aus Abbild. 10 geht hervor, daß bei Konzentrationsänderung der reinen Komponenten (in diesem

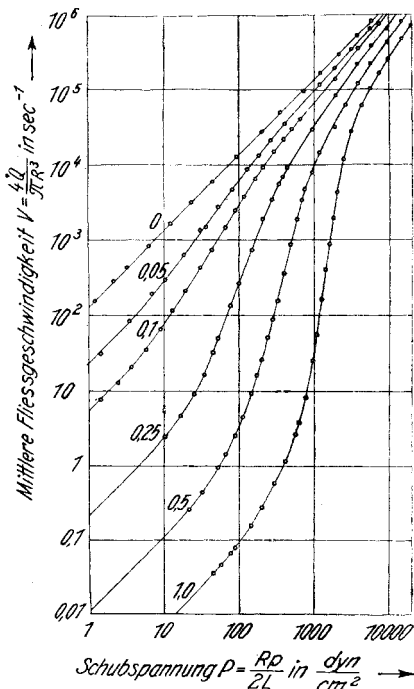


Abbildung 10. Konzentrationsabhängigkeit der Fließkurve für Trinitro-Baumwolle (Präparat I aus ungebleichter Baumwolle) in Butylacetat bei 20°.

Abbildung 10 geht hervor, daß bei Konzentrationsänderung der reinen Komponenten (in diesem

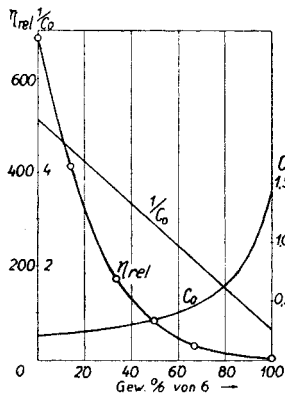


Abbildung 11. Wirkung des Mischungsverhältnisses auf die Viscosität η_0 bei Mischungen von Präparat I und VI (wie bei Abbild. 2); $[\eta] = 8/c_0$.

Fall A) die Fließkurve bei abnehmender Konzentration nach links, d. h. in Richtung kleiner Schubspannungen verschoben wird, wobei gleichzeitig die Viscosität stark abnimmt. Die Kurve erfährt also dieselben Veränderungen, die in schwächerem Maße bei den Mischungsversuchen auftreten. Dies wird noch deutlicher, wenn man bedenkt, daß die starke Schubspannungsabhängigkeit (Strukturviscosität) im wesentlichen durch A bedingt ist; die Komponente B ist wesentlich unabhängiger von der Schubspannung, so daß eine Veränderung der Fließkurve im festgestellten Sinn zu erwarten ist.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Versuche von Fikentscher und Mark sowie die von Kumichel nicht durch Gl. 5 dargestellt werden können, während, wie aus Tab. 4 hervorgeht, die Versuche von Rocha eine gute Bestätigung für Gl. 5 darstellen. Ähnlich gut stimmen auch die Versuche von Atsuki und Ishiwaras sowie die von Fikentscher an Polyvinylacetat.

4) Zusammenfassung.

Im Anschluß an die Mitteilung von Hess und Philippoff¹⁾ sind Mischungsversuche an Trinitro-cellulose, Kollodiumwolle und Cellit-Fractionen ausgeführt worden. Aus den Versuchen ergibt sich die Gültigkeit einer Mischungsformel, die wohl allgemein für heterodisperse lyophile Kolloide in Betracht kommen dürfte. Die Mischungsregel ist geeignet, weitere Aussagen über Charakter und Eigenschaften von organischen Hochpolymeren zu machen.

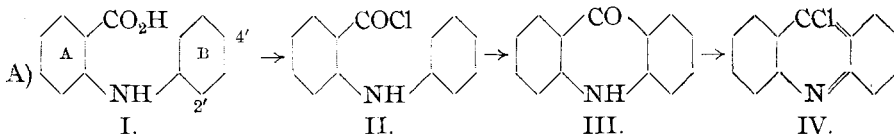
Hrn. Prof. Dr. K. Hess dankt der Verf. aufrichtigst für das entgegengebrachte fördernde Interesse.

152. Kurt Lehmstedt und Karl Schrader: Die Gewinnung von 1- und 3-substituierten Acridonen aus 3'-substituierten Diphenylamin-carbonsäuren-(2) (XVI. Mittel. über Acridin¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 20. März 1937.)

Von den Methoden, die zum Aufbau substituierter Acridone dienen²⁾, soll hier nur die praktisch wichtigste besprochen werden. Sie geht von den substituierten Diphenylamin-carbonsäuren-(2) (I) aus, welche unter dem Einfluß von Kondensationsmitteln in Acridone (III) übergehen. Zuerst wurden solche Ringschlüsse von F. Jourdan³⁾ mit Hilfe von konz. Schwefelsäure vorgenommen. Später kamen noch andere Arbeitsweisen⁴⁾ hinzu, deren eleganteste — die Phosphoroxchlorid verwendet — zuerst von F. Runge⁵⁾, einem Schüler W. Borsches, beschrieben worden ist. Hierbei entstehen zunächst die Säurechloride (II) der betr. Phenyl-anthranilsäuren (I), die dann weiter zu Acridonen (III) kondensiert werden. Der Vorgang läßt sich so leiten, daß man entspr. dem Schema A) als Endprodukt 9-Chlor-acridine (IV) erhält. — Das ist in vielen Fällen sehr erwünscht. Denn die 9-Chlor-acridine lassen sich aus



¹⁾ XV. Mittel.: B. **69**, 2399 [1936]; s. a. B. **70**, 172 [1937].

²⁾ C. Hollins, *Synthesis of Nitrogen Ring Compounds*, London 1924; hier sollen nur die monosubstituierten Verbindungen behandelt werden.

³⁾ B. **18**, 1444 [1885].

⁴⁾ Fr. Ullmann, A. **355**, 319 [1907].

⁵⁾ Dissertat. Göttingen 1922; W. Borsche, F. Runge u. W. Trautner, B. **66**, 1315 [1933]; s. a. O. J. Magidson u. A. M. Grigorowski, B. **66**, 866 [1933]; W. Dirscherl u. H. Thron, A. **504**, 297 [1933].